

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1972-03466T

DERWENT-WEEK: 197203

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent glass ceramics - with
small thermal expansion coefficients contg
hexagonal quartz mixed crystals

PATENT-ASSIGNEE: JENAER GLASWERK SCHOTT AN[JENA]

PRIORITY-DATA: 1970DE-2064528 (December 30, 1970)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
LANGUAGE			
DE 2064528 B			N/A
000	N/A		

INT-CL (IPC): C03C003/22

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2064528B

BASIC-ABSTRACT:

The ceramic has a thermal expansion coefficient $19 \times 10^{-7}/\text{degrees C}$ (20-300 degrees C) and a S.G. within 0.5% of starting material is prepn. from glasses contg. finely divided oxides by heat treatment pref. of compsn. (in mol. %)
SiO₂ 45-55; Al₂O₃ 22-27; P₂O₅ 2.5-6.5; MgO 0-15; Li₂O 5-17; ZnO 0-7; TiO₂ 1-5; ZrO 0-2.5; K₂O or Na₂O 0.3-1; As₂O₃ 0.2-1 and TiO + ZrO₂ ≥ 2.5 . The calculated content $\sum x_i$ of components Si₂O₄ (x₁), AlPO₄ (x₂), Li₂Al₂O₄ (x₃), MgAl₂O₄ (x₄) and ZnAl₂O₄ (x₅) comprise at least 80% of the glass and the equation $\sum 5 \text{ SIGMA } x_i$
 $\Delta V_i = 0$ for coefficients ΔV_1 approx. - 10, ΔV_2 approx. -5, ΔV_3 approx. + 20, ΔV_4 approx. + 12 and $+ 10 \leq \Delta V_5$

20 is satisfied.

TITLE-TERMS: TRANSPARENT GLASS CERAMIC THERMAL EXPAND
COEFFICIENT CONTAIN
 HEXAGON QUARTZ MIX CRYSTAL

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-A08;

51

Int. Cl.:

C 03 c, 3/22

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

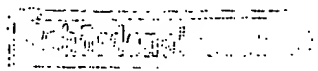
DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

32 b, 3/22



10

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 2 064 528

Aktenzeichen: P 20 64 528.7-45

Anmeldetag: 30. Dezember 1970

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 13. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Glaskeramik, insbesondere transparente Glaskeramik, mit kleinem linearem thermischem Ausdehnungskoeffizienten unter $19 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (20 bis 300°C) und einem spezifischen Gewicht, das sich von dem des Ausgangsglases um höchstens 0,5% unterscheidet

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Jenaer Glaswerk Schott & Gen., 6500 Mainz

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Müller, Gerd, Dr. rer. nat., 6500 Mainz

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

—

DT 2064528

ORIGINAL INSPECTED

Patentansprüche:

1. h-Quarz-Mischkristalle enthaltende, insbesondere transparente Glaskeramiken, mit einem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten unter $19 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (20 bis 300°C) und einem spezifischen Gewicht, das von dem des Ausgangsglases um höchstens 0,5% abweicht, hergestellt aus keimbildende Oxide enthaltenden Gläsern, die durch gesteuerte Wärmebehandlung in den glasig-kristallinen Zustand übergeführt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Gläsern aus dem Zusammensetzungsbereich

	Molprozent
SiO_2	45 bis 55
Al_2O_3	22 bis 27
P_2O_5	2,5 bis 6,5
MgO	0 bis 15
Li_2O	5 bis 17
ZnO	0 bis 7
TiO_2	1 bis 5
ZrO_2	0 bis 2,5
K_2O	0,3 bis 1
oder	
Na_2O	0,2 bis 1
As_2O_3	
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	$\geq 2,5$

hergestellt worden sind, bei denen die berechneten molaren Gehalte x_i der Komponenten Si_2O_4 (x_1), AlPO_4 (x_2), $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (x_3), MgAl_2O_4 (x_4) und ZnAl_2O_4 (x_5) zusammen mindestens 80% des Glases ausmachen und die Bedingung

$$\sum_{i=1}^5 x_i \cdot \Delta V_i = 0$$

für die Koeffizienten $\Delta V_1 \approx -10$, $\Delta V_2 \approx -5$, $\Delta V_3 \approx +20$, $\Delta V_4 \approx +12$ und $+10 \leq \Delta V_5 \leq +20$ erfüllen.

2. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Ausgangsglas hergestellt ist, in welchem bis zu 5 Molprozent CaO und/oder BaO und/oder PbO enthalten sind.

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen und Verfahren zur Herstellung von Glaskeramiken, insbesondere transparenten Glaskeramiken, mit niedriger Wärmedehnung und einer Dichte, die von der des Glases, aus welchem die Glaskeramik hergestellt wird, nicht oder höchstens um 0,5% abweicht.

Es ist bekannt, daß aus Gläsern bestimmter, enger Zusammensetzungsbereiche, die im wesentlichen die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , MgO , ZnO und eine oder mehrere keimbildende Substanzen, wie TiO_2 , ZrO_2 , enthalten, transparente Glaskeramiken mit sehr niedriger oder sogar negativer Wärmeausdehnung dadurch erhalten werden können, daß durch eine geeignete Wärmebehandlung eine feinkörnige und gleichmäßige Kristallisation von Mischkristallen mit Hochquarzstruktur im Glase bewirkt wird (Beall, Duke, transparent glass ceramics, J. of Mat. Science, 4 [1969], S. 340 bis 352).

Wie Petzoldt (Glastechnische Berichte, 41 [1968], S. 181 bis 189) zeigte, können die Zusammensetzungsbereiche, innerhalb derer sich Gläser erschmelzen lassen, die zur Herstellung der genannten transparenten Glaskeramiken mit niedriger Wärmeausdehnung geeignet sind, dadurch erweitert werden, daß den Gläsern als wesentliche neue Komponente P_2O_5 beigefügt wird, welches in Form der Mischkristallkomponente AlPO_4 in die Kristalle mit Hochquarzstruktur aufgenommen wird, ohne die niedrige thermische Ausdehnung wesentlich zu beeinträchtigen, und welches andererseits die Verarbeitungstemperaturen der Gläser in vorteilhafter Weise herabsetzt. Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung der genannten transparenten Glaskeramiken mit niedriger thermischer Ausdehnung tritt eine bleibende Änderung der Dichte um einige Prozent ein, wenn das Glas durch die Wärmebehandlung in den glasig-kristallinen Zustand übergeführt wird. Diese Dichteänderung bedingt Änderungen der Abmessungen der Körper, die der Wärmebehandlung unterzogen werden. Vorgeformte glasige Gegenstände können daher mit den bekannten Verfahren nur unter Verlust der Maßhaltigkeit in den glasig-kristallinen Zustand mit den genannten günstigen Eigenschaften umgewandelt werden.

Ein Verfahren zur Herstellung von Glas-Kristall-Mischkörpern mit einem spezifischen Gewicht, das 99 bis 101% des spezifischen Gewichts des Ausgangsglases beträgt, wurde in der deutschen Auslegeschrift 1 696 473 beschrieben. Die dort beschriebenen Glas-Kristall-Mischkörper sind aus drei verschiedenen kristallinen Hauptphasen aufgebaut. Die Kristallisation dieser Hauptphasen wird über Kerne aus photoempfindlichen Metallen eingeleitet; die Glas-Kristall-Mischkörper sind undurchsichtig und haben thermische Ausdehnungen zwischen 19 und $80 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Glaskeramiken mit thermischen Ausdehnungen unter etwa $20 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, deren Dichte sich nur ganz geringfügig von der des Ausgangsglases unterscheidet, sind bis jetzt nicht bekanntgeworden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß in Körpern, die aus einem Glas bestehen, welches einem sehr eng umrissenen Zusammensetzungsbereich angehört, durch geeignete Wärmebehandlung Mischkristalle mit Hochquarzstruktur ohne Veränderung der Dichte des Körpers kristallisiert werden können. Dies beruht darauf, daß von den Komponenten, welche in das Kristallgitter der Mischkristalle aufgenommen werden, einige im Kristallgitter einen größeren Platzbedarf (erkennbar am partiellen molaren Volumen der Komponente), andere dagegen einen kleineren Platzbedarf besitzen als in dem Glas, in welchem die Mischkristalle gebildet werden. Dieser erstaunliche Befund erlaubt es, Mengenverhältnisse der Komponenten der Mischkristalle zu bestimmen, bei denen sich die Veränderungen des Platzbedarfes der Komponenten beim Übergang aus dem glasigen in den kristallinen Zustand kompensieren. Voraussetzung dazu ist die Kenntnis der Veränderung der partiellen molaren Volumina aller am Aufbau der Mischkristalle teilnehmenden Komponenten des Glases beim Übergang in den kristallinen Zustand. Zudem muß bekannt sein, wie sich der Platzbedarf derjenigen Komponenten des Glases bei der Kristallisation der h-Quarz-Mischkristalle verändert, die nicht in die Mischkristalle eingebaut werden.

Nach bisheriger Kenntnis werden nur die Kom-

ponenten SiO_2 , AlPO_4 , LiAlO_2 , MgAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 in größeren Gehalten in Mischkristalle mit Hochquarzstruktur aufgenommen. Bei diesen ist der Platzbedarf des SiO_2 und AlPO_4 im Glase höher als in den Mischkristallen, die übrigen drei Komponenten LiAlO_2 , MgAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 haben in den Mischkristallen einen höheren Platzbedarf als im Glas. Die Werte des Platzbedarfs hängen allerdings vom Mengenverhältnis der im Glase vorhandenen Komponenten ab und sind daher nicht exakt angebar. So beträgt z. B. für Gläser, die dem in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungsbereich angehören, der relative Unterschied des Platzbedarfs im glasigen und kristallinen Zustand ungefähr für Si_2O_4 - 10%, für AlPO_4 - 5%, für $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ + 20% und für MgAl_2O_4 + 12%.

Der Wert für ZnAl_2O_4 scheint besonders stark vom Mengenverhältnis der übrigen Komponenten abzuhängen und schwankt zwischen +10 und +20%. Der Platzbedarf der übrigen, in Tabelle 1 enthaltenen Komponenten, die nicht in die Mischkristalle aufgenommen werden, ändert sich nicht wesentlich. Die mitgeteilten Werte wurden durch Dichtebestimmungen an einer Reihe von Gläsern und den aus diesen durch Wärmebehandlung erzeugten Glas-Kristall-Mischkörpern gewonnen, in denen die Mengenanteile der einzelnen Komponenten systematisch variiert wurden.

Tabelle 1

Oxide	Gewichtsprozent
SiO_2	40 bis 60
Al_2O_3	20 bis 35
P_2O_5	5 bis 10
Li_2O	2 bis 8
K_2O	0 bis 2
MgO	0 bis 6
ZnO	0 bis 6
TiO_2	0 bis 5
ZrO_2	0 bis 5
As_2O_3	1

Aus den vorstehenden Ausführungen folgt, daß die Kompensation der Änderungen des Platzbedarfs der fünf Mischkristallkomponenten nur in einen bestimmten Bereich des aus den Mischkristallkomponenten Si_2O_4 , AlPO_4 , $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 gebildeten Fünfstoffsystems möglich ist, der analytisch durch die Gleichung gegeben ist:

$$\sum_{i=1}^5 x_i \Delta V_i = 0 \quad (1)$$

wobei x_i die Molenbrüche der einzelnen Mischkristallkomponenten und ΔV_i die Differenzen der Partialvolumina der Komponenten im glasigen und kristallinen Zustand sind. Dabei ist zu bedenken, daß die Partialvolumina selbst von den Molenbrüchen abhängen, so daß mit mittleren Werten für ΔV_i , wie den im vorstehenden angeführten, nur Näherungen errechnet werden können.

Es wurde weiter gefunden, daß aus einem bestimmten Teil des durch die obige Gleichung beschriebenen Untersystems des Fünfstoffsystems Gläser erschmolzen werden können, die bei Zufügung geeigneter Keim-

bildungsmittel und Anwendung einer günstigen Wärmebehandlung in solche Glaskeramiken umgewandelt werden können, die transparent sind und eine kleine positive oder sogar negative thermische Ausdehnung besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Glaskeramiken, insbesondere transparente Glaskeramiken, mit niedriger Wärmeausdehnung und gegenüber dem Grundglas nicht oder nur geringfügig veränderter Dichte, hergestellt durch gezielte Wärmebehandlung von Grundgläsern, die neben Keimbildungs- und Läuterungsmitteln die wesentlichen Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Li_2O , MgO und ZnO enthalten. Die Gleichheit der Dichten von Ausgangsglas und Glaskeramik wird erfindungsgemäß durch Auswahl solcher Gläser erreicht, für die die berechneten molaren Gehalte des Glases an den Komponenten Si_2O_4 (x_1), AlPO_4 (x_2), $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (x_3), MgAl_2O_4 (x_4) und ZnAl_2O_4 (x_5) angenähert die oben angeführte Gleichung (1) mit den Koeffizienten $\Delta V_1 = -10$, $\Delta V_2 = -5$, $\Delta V_3 = +20$, $\Delta V_4 = +12$ und $+10 \leq \Delta V_5 \leq +20$ erfüllen.

Von den Gläsern, deren Zusammensetzung die genannte Bedingung erfüllt, sind diejenigen durch gezielte Wärmebehandlung in transparente Glaskeramiken mit niedriger thermischer Ausdehnung überführbar, die bezüglich der notwendigen Komponenten in dem durch Tabelle 2 abgegrenzten Zusammensetzungsbereich liegen.

Tabelle 2

	Molprozent
SiO_2	45 bis 55
Al_2O_3	22 bis 27
P_2O_5	2,5 bis 6,5
Li_2O	5 bis 17
MgO	0 bis 15
ZnO	0 bis 7
TiO_2	1 bis 5
ZrO_2	0 bis 2,5
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	$\geq 2,5$

Zusätzlich zu den angeführten Komponenten enthalten die Gläser zweckmäßigerweise zur Läuterung 0,2 bis 1,0 Molprozent As_2O_3 und 0,3 bis 1,0 Molprozent Na_2O und/oder K_2O als Nitrat. Weitere Oxide, darunter CaO , BaO und PbO , können zusätzlich im Glase vorhanden sein; insgesamt soll ihr Anteil 5 Molprozent aber nicht überschreiten, da sonst die niedrige thermische Ausdehnung und die Transparenz der Glaskeramik beeinträchtigt werden.

Um Glaskeramiken mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften zu erhalten, muß die für die Umwandlung in den glasig-kristallinen Zustand erforderliche Wärmebehandlung auf das nach den angegebenen Kriterien ausgewählte Glas abgestellt werden. Die Art dieser Wärmebehandlung beeinflusst im gewissen Umfang die Dichte der gebildeten Glaskeramik. Je genauer alle Schritte dieser Wärmebehandlung, insbesondere die Dauer der Haltezeiten und die Geschwindigkeit der Abkühlung festgelegt und eingehalten werden, desto genauer stimmen die Dichte von Grundglas und Glaskeramik überein. Das Wärmebehandlungsprogramm muß daher durch Vorversuche experimentell ermittelt werden. Ungenaue Befolgung der für jedes Glas experimentell bestimmten Wärmebehandlungsvorschrift kann dazu führen, daß an Stelle transparenter Körper nur durchscheinende oder ganz opake Körper erhalten werden.

Als Beispiele für die Auswahl und Behandlung von Gläsern zur Herstellung von Glaskeramiken gemäß der Erfindung sind in Tabelle 3 einige Zusammensetzungen,

die zugehörigen Wärmebehandlungsprogramme und die Eigenschaften der Gläser sowie der Glaskeramiken aufgeführt.

Tabelle 3

Zusammensetzung	1		2		3	
	Molprozent	Gewichtsprozent	Molprozent	Gewichtsprozent	Molprozent	Gewichtsprozent
SiO ₂	49,8	41,5	48,3	39,9	49,7	42,0
Al ₂ O ₃	23,5	33,2	24,1	33,8	22,6	32,4
P ₂ O ₅	5,4	10,7	5,3	10,3	4,2	8,4
Li ₂ O.....	13,8	5,7	11,9	4,9	10,7	4,5
K ₂ O.....	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5
MgO.....	1,6	0,9	3,1	1,7	5,6	3,2
ZnO.....	1,1	1,2	2,7	3,0	1,7	2,0
TiO ₂	2,7	3,0	2,6	2,8	3,2	3,6
ZrO ₂	1,3	2,3	1,2	2,1	1,4	2,4
As ₂ O ₃	0,4	1,0	0,4	1,0	0,4	1,0
BaO.....	—	—	—	—	—	—
Si ₂ O ₄	42,5	—	41,6	—	43,6	—
AlPO ₄	18,6	—	18,2	—	14,8	—
Li ₂ Al ₂ O ₄	23,5	—	20,5	—	18,8	—
MgAl ₂ O ₄	2,7	—	5,3	—	9,9	—
ZnAl ₂ O ₄	1,8	—	4,6	—	3,1	—
Rest.....	10,9	—	9,8	—	9,8	—

(Fortsetzung)

Zusammensetzung	4		5		6	
	Molprozent	Gewichtsprozent	Molprozent	Gewichtsprozent	Molprozent	Gewichtsprozent
SiO ₂	49,9	41,3	51,4	43,6	50,6	43,5
Al ₂ O ₃	23,4	32,9	22,9	33,7	22,7	32,6
P ₂ O ₅	5,4	10,6	3,4	6,9	3,0	6,0
Li ₂ O.....	13,9	5,7	7,4	3,2	11,8	5,0
K ₂ O.....	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5
MgO.....	1,6	0,9	10,3	6,0	3,7	2,1
ZnO.....	1,1	1,2	—	—	3,5	4,1
TiO ₂	1,9	2,1	2,6	3,0	2,6	3,0
ZrO ₂	1,1	1,8	1,2	2,1	1,3	2,2
As ₂ O ₃	0,4	1,0	0,4	1,0	0,4	1,0
BaO.....	0,9	2,0	—	—	—	—
Si ₂ O ₄	42,7	—	45,2	—	45,4	—
AlPO ₄	18,5	—	12,0	—	10,8	—
Li ₂ Al ₂ O ₄	23,7	—	13,3	—	21,2	—
MgAl ₂ O ₄	2,8	—	18,5	—	6,6	—
ZnAl ₂ O ₄	1,8	—	—	—	6,3	—
Rest.....	10,5	—	11,0	—	9,7	—

(Fortsetzung)

	1	2	3
Glaseigenschaften			
V _A (°C).....	1173	1108	—
T _g (°C).....	631	635	—
10 ⁻⁷ /°C (20 bis 300°C) ...	47,7	54,0	—
Dichte (g/cm ³).....	2,530	2,567	2,598

(Fortsetzung)

	1		2		3
Umwandlungsprogramm	a)	b)	a)	b)	
Aufheizung	8° C/h	6° C/min	8° C/h	6° C/min	65° C/min
Haltezeit	3 h/780° C	3 h/700° C	3 h/830° C	3 h/700° C	3 h/680° C
Aufheizung		6° C/min		6° C/min	6,5° C/min
Haltezeit		3 h/800° C		3 h/900° C	3 h/830° C
Abkühlung	2° C/min	3° C/h	2° C/min	3° C/h	3° C/h
Eigenschaften nach Umwandlung					
$10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (20 bis 300° C) ...	-2,0	—	-1,1	—	+18,8
Dichte (g/cm ³)	2,524	2,531	2,564	2,573	2,596
Dichteänderung bei Umwandlung (%)	-0,25	+0,05	-0,1	+0,25	-0,1
Transparenz	transp.	transp.	durchscheinend	undurchsichtig	transp.

(Fortsetzung)

	4	5	6
Glaseigenschaften			
V_A (° C)	—	1160	1170
T _g (° C)	628	669	650
$10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (20 bis 300° C)	—	43,9	49,4
Dichte (g/cm ³)	2,540	2,574	2,583
Umwandlungsprogramm			
Aufheizung	6° C/min	6° C/min	8° C/h
Haltezeit	3 h/700° C	3 h/720° C	3 h/800° C
Aufheizung	6° C/min	6° C/min	
Haltezeit	3 h/800° C	3 h/800° C	
Abkühlung	3° C/min	2° C/min	2° C/min
Eigenschaften nach Umwandlung			
$10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (20 bis 300° C)	-1,0	+18,0	+9,9
Dichte (g/cm ³)	2,530	2,585	2,590
Dichteänderung bei Umwandlung (%)	0,4	+0,5	+0,3
Transparenz	transp.	durchscheinend	transp.